

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 668 147

21 N° d'enregistrement national : 90 13113

51 Int Cl<sup>8</sup> : C 07 C 59/105, 51/42; C 07 H 7/027; C 11 D 3/22

12

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 23.10.90.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 24.04.92 Bulletin 92/17.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

71 Demandeur(s) : Société ROQUETTE FRERES  
Société anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : Fuertes Patrick et Lambin Anne née  
Delmotte.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : Cabinet Plasseraud.

54 Procédé de stabilisation d'hydrolysats oxydés de polysaccharide et produits nouveaux ainsi obtenus.

57 Procédé de stabilisation d'hydrolysats oxydés de polysaccharide, notamment d'amidon, caractérisé par le fait que lesdits hydrolysats sont soumis à un traitement d'hydrogénation effectué dans des conditions choisies de façon telle que le produit résultant présente le taux en sucres réducteurs résiduels souhaité.

FR 2 668 147 - A1



**PROCEDE DE STABILISATION D'HYDROLYSATS OXYDES  
DE POLYSACCHARIDE ET PRODUITS NOUVEAUX AINSI OBTENUS**

5           La présente invention a pour objet un procédé de stabilisation d'hydrolysats oxydés de polysaccharide, notamment d'amidon.

          Les produits ainsi obtenus constituent des produits industriels nouveaux.

10          Par hydrolysats de polysaccharide, on entend l'ensemble des produits pouvant être obtenus, en particulier par hydrolyse acide et/ou enzymatique, à partir des polymères du groupe comprenant les amidons, les celluloses, les hémicelluloses et les dextrans.

15          Les susdits amidons peuvent notamment être choisis dans le groupe comprenant les amidons natifs, naturels ou hybrides, provenant du maïs, du maïs à haute teneur en amylose, du maïs cireux, du blé, de la pomme de terre, du manioc ou du riz.

20          Les hydrolysats de polysaccharide, par exemple de type hydrolysat d'amidon, présentent, en fonction des conditions opératoires dans lesquelles ils ont été préparés, un Dextrose Equivalent ou DE variable, notamment compris entre environ 5 et environ 90.

25          On connaît déjà diverses techniques d'oxydation des polysaccharides et des hydrolysats de polysaccharide.

          Ainsi, le brevet GB 1.425.822 décrit l'utilisation des agents oxydants de type peroxyde ou hypohalogénite tels que respectivement le peroxyde d'hydrogène ou l'hypochlorite de sodium. Il est également connu de mettre en oeuvre des techniques électrochimiques en présence de  $\text{CaBr}_2$ .

30          Parmi les techniques d'oxydation largement utilisées, on peut faire mention des techniques d'oxydation catalytique, notamment celles faisant appel à des catalyseurs à base de palladium ou platine fixé sur support  
35          inerte et en particulier celle conforme au procédé décrit

par la Société Demanderesse dans son brevet EP 232 202.

Il apparaît cependant qu'aucune des techniques d'oxydation de polysaccharides ou d'hydrolysats de polysaccharide, en particulier d'hydrolysats d'amidon, décrites  
5 dans la littérature ne permet d'obtenir des produits oxydés présentant des taux en sucres réducteurs inférieurs à 0,6% en poids.

Dans cet ordre d'idées, le procédé décrit dans le brevet EP 232 202 susmentionné peut retenir toute l'attention  
10 tion puisqu'il est généralement apte à fournir des hydrolysats d'amidon tels que des hydrolysats d'amidon à haut ou moyen DE, des sirops de glucose riches en maltose, des sirops de glucose à haut, moyen ou bas DE ou des maltodextrines à moyen DE, présentant des taux en sucres réducteurs  
15 relativement faibles mais ne descendant pas à des valeurs inférieures à environ 0,6% en poids, alors que d'autres procédés d'oxydation catalytique fournissent, dans les mêmes conditions, des produits oxydés présentant des taux en sucres réducteurs d'au moins 10% en poids.

Or, il se trouve que les sucres réducteurs sont  
20 particulièrement instables à pH alcalin et/ou à température élevée. Cette instabilité qui se traduit par une coloration (jaunissement) plus ou moins intense peut avoir comme conséquence de rendre inutilisable tout hydrolysats de  
25 polysaccharide ou toute composition, notamment à base d'hydrolysats de polysaccharide, en contenant.

L'invention a pour but, surtout, de fournir des hydrolysats de polysaccharide stabilisés, c'est-à-dire en particulier ne donnant plus lieu à la susdite coloration.

C'est en fonction de l'application industrielle à  
30 laquelle on destine ces hydrolysats oxydés de polysaccharide qu'il y a lieu de les stabiliser et ce sont les applications associant un milieu fortement alcalin et des températures élevées qui nécessitent une stabilisation  
35 maximum. Dans le domaine de la détergence, il est généralement requis, par exemple, de disposer de compositions

parmi lesquelles des compositions obtenues par atomisation, qui présentent une bonne stabilité et, en particulier, ne donnent lieu à aucun jaunissement notable, le procédé de stabilisation utilisé ne devant pas par ailleurs influencer négativement sur les propriétés recherchées des hydrolysats oxydés de polysaccharide en question.

Or, il est du mérite de la Société Demanderesse d'avoir établi que, de façon surprenante et inattendue, il est possible de stabiliser des hydrolysats oxydés de polysaccharide, en particulier d'amidon, en les soumettant à une technique d'hydrogénation classique.

Ce résultat est d'autant plus surprenant que ces techniques d'hydrogénation sont généralement menées dans des conditions, et notamment des conditions d'alcalinité, justement réputées pour rendre instables et en particulier colorer les sucres réducteurs qui sont contenus dans les hydrolysats oxydés de polysaccharide.

En conséquence, le procédé conforme à l'invention de stabilisation d'hydrolysats oxydés de polysaccharide, notamment d'amidon, est caractérisé par le fait que lesdits hydrolysats sont soumis à un traitement d'hydrogénation effectué dans des conditions choisies de façon telle que le produit résultant présente le taux en sucres réducteurs résiduels souhaité.

Les produits obtenus par mise en oeuvre du susdit procédé sont nouveaux.

Parmi ces produits, ceux à faible taux en sucres réducteurs sont particulièrement intéressants.

En conséquence, l'invention vise plus particulièrement, à titre de produits industriels nouveaux, les hydrolysats oxydés de polysaccharide stabilisés, susceptibles d'être obtenus par mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention et caractérisés par le fait qu'ils présentent un taux en sucres réducteurs inférieur à environ 0,6%, de préférence inférieur à 0,1%, plus préférentiellement inférieur à 0,05% en poids.

Selon un mode de réalisation préféré du susdit procédé de stabilisation, le traitement d'hydrogénation est un traitement d'hydrogénation catalytique.

Selon un autre mode de réalisation du susdit procédé de stabilisation, le traitement d'hydrogénation est un traitement en continu ou en discontinu mettant en oeuvre un ou plusieurs catalyseurs choisis dans les groupes IB, IIIB, IVB, VI, VII et VIII du tableau périodique et notamment dans le groupe comprenant le nickel, le platine, le palladium, le cobalt, le molybdène et les combinaisons de ces métaux.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du susdit procédé de stabilisation, le traitement d'hydrogénation est un traitement en continu ou en discontinu mettant en oeuvre, fixé ou non sur un support inerte, du nickel de Raney comme catalyseur et ce, en présence ou non d'une source additionnelle d'hydrogène.

Selon un autre mode de réalisation du susdit procédé de stabilisation, le traitement d'hydrogénation est un traitement non catalytique mettant en oeuvre un borohydrure de métal alcalin, en particulier le borohydrure de sodium.

Ceux de ces hydrolysats oxydés de polysaccharide, notamment d'amidon, conformes à l'invention dont le taux en sucres réducteurs résiduels est inférieur à 0,1% en poids trouvent une application particulièrement intéressante dans les compositions détergentes, notamment celles destinées à être soumises à un traitement d'atomisation.

Les hydrolysats oxydés de polysaccharide notamment d'amidon conformes à l'invention ont des applications nombreuses, notamment dans les domaines

- des bétons,
- des compositions pour le blanchiment des papiers et textiles,
- de la teinture des matières textiles,
- du satinage de l'aluminium.

L'invention sera encore mieux comprise à l'aide des

exemples non limitatifs qui suivent et qui illustrent des modes avantageux de préparation et d'application des hydrolysats oxydés de polysaccharide obtenus conformément à l'invention.

5 EXEMPLE 1

On prépare 1 kg d'une solution de sirop de glucose ayant un DE de 37, oxydé par mise en oeuvre du procédé selon le susdit brevet EP 232 202, à 40% de matière sèche, à laquelle on ajoute 20 g de nickel de Raney.

10 Le pH du mélange est ajusté entre 9 et 10. L'hydrogénation est réalisée dans un autoclave à hydrogène, sous une pression de 50 bars, à une température de 130°C pendant une heure. Après filtration, on obtient un produit incolore. La teneur en sucres réducteurs du sirop de glucose oxydé de départ était de 3%. Après hydrogénation, la  
15 quantité de sucres réducteurs est inférieure à 0,01%.

EXEMPLE 2

On prépare 1 kg d'une solution de sirop de glucose d'un DE de 45, oxydé par mise en oeuvre du procédé selon le  
20 susdit brevet EP 232 202, à 33% de matière sèche, et dont la teneur en sucres réducteurs est de 1,5%.

Le pH de la solution est ajusté à 9,5.

On lui ajoute progressivement une solution de borohydrure de sodium obtenu par dissolution de 1 g de  
25 borohydrure de sodium dans 10 ml de soude 0,1 N.

La solution est ensuite chauffée à 45°C et le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à cette température pendant 2 heures.

30 Le sirop de glucose oxydé hydrogéné résultant présente un taux en sucres réducteurs de 0,1%.

Le test de coloration décrit ci-après donne une couleur légèrement jaunâtre.

Ce test consiste à vérifier la stabilité en milieu alcalin de solutions contenant des sucres réducteurs. L'intensité de la coloration de ces solutions est directement  
35 proportionnelle à la quantité de sucres réducteurs qu'elles

contiennent.

Pour mettre en oeuvre ce test, on procède de la façon décrite ci-après: on mélange 10 g d'hydrolysats oxydés de polysaccharides à 25% de matière sèche à 2 g de soude à 50% de matière sèche.

Ce mélange est porté à 60°C pendant 15 minutes; ensuite on effectue sur ce mélange une lecture d'absorbance à 400 nm et une appréciation visuelle.

Le tableau I ci-après rassemble les résultats obtenus avec des solutions ayant des taux en sucres réducteurs de plus en plus faibles.

TABLEAU I

15	Sucres réducteurs %	Absorbance à 400 nm x 100 x dilution	Appréciation visuelle
	6,9	690	marron
	3,5	215	orange
	1,7	126	jaune foncé
	0,6	32	jaune
20	0,1	4,4	légèrement jaunâtre
	< 0,05	2,8	incolore

EXEMPLE 3

Application d'un hydrolysats d'amidon conforme à l'invention dans le domaine de la détergence

Dans le cadre de cet exemple, on prend comme produit "témoin" (ci-après désigné produit T) le produit de lavage dont la composition est donnée ci-après dans le tableau II.

TABLEAU II

	Constituant	Marque de fabrique ou formule	Société productrice	% en poids
5	savon de Marseille en copeaux	LE CHAT	HENKEL	7
	dodécyl benzène sulfonate		FLUKA	3,5
	alcool cétyl stéarique	EMPILAN KN 11	MARCHON	1,75
	alcool éthoxylé	EMPILAN KC 7/L	MARCHON	1,75
	sulfate de sodium	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PANREAC	10
10	métasilicate de sodium	SiO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O,5H <sub>2</sub> O	PROLABO	10
	carbonate de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	PANREAC	8
	perborate de sodium	Na BO <sub>3</sub> , 4H <sub>2</sub> O	FLUKA	25
	ZEOLITHE A	Na <sub>2</sub> O Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2SiO <sub>2</sub>		
		x H <sub>2</sub> O (x=4 à 5)	MONTEDISON	12
15	tripolyphosphate de sodium	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	RHONE-POULENC	20
	carboxyméthylcellulose	BLANOSE 7M65	AQUALON	1

20 Ce produit de lavage témoin est représentatif des formules lessivelles classiques associant tripolyphosphates et zéolithes en tant qu'additifs de détergence.

On prépare par ailleurs un produit de lavage (ci-après désigné par produit X) qui diffère du produit témoin par le remplacement des 32% de phosphates + zéolithes par 16% de zéolithe + 8% de phosphates + 8% d'un hydrolysât oxydé de polysaccharide conforme à l'invention correspondant au sirop de glucose oxydé d'un DE de 37 contenant moins de 0,01% en poids de sucres réducteurs, tel que celui décrit à l'exemple 1.

30 Des essais comparatifs ont été effectués à l'aide d'une machine à laver de marque VEDETTE 85 96 SYSTEME CHOIX à chargement par le haut.

Les essais sont réalisés à 60°C. On prévoit une montée en température de 18 minutes, puis un palier à 60°C de 25 minutes. Le cycle complet dure 100 minutes.

35 Le volume d'eau de lavage est de 11 litres.

La dureté de l'eau est de 30° TH.



La charge de lavage est composée de 2,2 kg de pièces de tissu blanc (coton) dont les dimensions sont de 55 cm x 70 cm.

A chaque lavage on fait comporter à une charge de 2,2 kg de pièces de tissu blanc, un ensemble de "tissus salis" de natures différentes (coton, coton gris, coton gris TEST-FABRIC, polyester DACRON) et qui comportent des salissures prédéterminées et prédéposées sur ces tissus (noir de soufre, sang, cacao, vin, taches mixtes, ...).

Pour apprécier la qualité du lavage, on mesure par photométrie l'élimination de la salissure et des taches (mesures de la quantité de lumière réfléchie par le tissu).

Pour cela, on utilise un dispositif de mesure de la réflexion de la lumière, commercialisé sous la marque ACS 1400 SPECTRO.

L'élimination de la salissure est exprimée par la formule

$$\text{Elimination en \%} = \frac{C - B}{A - B} \times 100 \quad (1)$$

dans laquelle:

A = réflectance de l'échantillon blanc témoin,

B = réflectance de l'échantillon sali témoin,

C = réflectance de l'échantillon sali après essai.

Les réflectances sont déterminées à l'aide de la composante trichromatique bleue, sous l'action des azurants optiques.

Le nombre de mesures effectuées par tissu est de 4.

La dose de produit de lavage est de 8 g/l d'eau.

Le tableau III ci-après donne les pourcentages d'élimination de la salissure obtenus en fonction du produit de lavage testé, de la nature de la salissure et du tissu sali.

TABLEAU III

5	Salissure (tissu)	% d'élimination de la salissure	
		Produit T (témoin)	Produit X
	noir de soufre	5,31	5,50
	sang	45,39	42,52
10	vin	57,29	59,50
	cacao	23,73	19,64
	coton écru	12,80	13,47
	huile minérale/noir de carbone (coton gris)	32,84	34,02
15	huile végétale/noir de carbone	27,50	23,25
	huile minérale/huile végétale/noir de carbone (coton gris TEST-FABRIC)	28,21	31,09
	noir de carbone (polyester DACRON)	21,38	20,56

20 Les résultats du tableau III montrent globalement que l'on peut valablement substituer un hydrolysate oxydé de polysaccharide conforme à l'invention à une partie de l'ensemble phosphates + zéolithes contenu dans une formule de détergence classique. L'hydrolysate oxydé de polysaccharide conforme à l'invention permet conjointement, pour

25 certains paramètres, d'améliorer les performances de ladite formule.

REVENDECATIONS

1. Procédé de stabilisation d'hydrolysats oxydés de polysaccharide, notamment d'amidon, caractérisé par le fait que lesdits hydrolysats sont soumis à un traitement  
5 d'hydrogénation effectué dans des conditions choisies de façon telle que le produit résultant présente le taux en sucres réducteurs résiduels souhaité.

2. Hydrolysats oxydés de polysaccharide stabilisés, caractérisés par le fait qu'ils présentent un taux en sucres réducteurs inférieur à environ 0,6%, de préférence infé-  
10 rieur à 0,1%, plus préférentiellement inférieur à 0,05% en poids.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le traitement d'hydrogénation est un traitement d'hydrogénation catalytique.  
15

4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé par le fait que le traitement d'hydrogénation est un traitement en continu ou en discontinu mettant en oeuvre un ou plusieurs catalyseurs choisis dans les groupes  
20 IB, IIIB, IVB, VI, VII et VIII du tableau périodique et notamment dans le groupe comprenant le nickel, le platine, le palladium, le cobalt, le molybdène et les combinaisons de ces métaux.

5. Procédé selon l'une des revendications 1, 3 et  
25 4, caractérisé par le fait que le traitement d'hydrogénation est un traitement en continu ou en discontinu mettant en oeuvre, fixé ou non sur un support inerte, du nickel de Raney comme catalyseur et ce, en présence ou non d'une source additionnelle d'hydrogène.

30 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le traitement d'hydrogénation est un traitement non catalytique mettant en oeuvre un borohydrure de métal alcalin, en particulier le borohydrure de sodium.

7. Application des hydrolysats oxydés de polysaccharides stabilisés selon la revendication 2 ou obtenus par  
35 mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1

et 3 à 6 aux domaines industriels du béton, du blanchiment des papiers et textiles, de la teinture des matières textiles et du satinage de l'aluminium.

8. Application des hydrolysats oxydés de polysac-  
5 charide stabilisés selon la revendication 2 ou obtenus par  
mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1  
et 3 à 6, dont le taux en sucres réducteurs résiduels est  
inférieur à 0,1% en poids dans les compositions déter-  
gentes, notamment celles destinées à être soumises à un  
10 traitement d'atomisation.

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9013113

FA 448250

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR-A-2 130 558 (UNILEVER N.V.) * Page 1, lignes 1-3,14-27; page 1, ligne 32 - page 2, ligne 11; page 3, lignes 23-29,37-40; page 6, lignes 7-11; exemple 1 *	1,2,6,8
Y	---	3,4,5
Y	FR-A-2 348 771 (ROQUETTE) * Page 3, lignes 27-37; page 4, lignes 1-3 *	3,4,5
A	---	
A	EP-A-0 281 532 (MI.CHI. SA.) * Colonne 3, exemple 1 *	1,3
A	---	
A	CH-A- 406 175 (CHUGAI SEIYAKU K.K.) * Page 1, lignes 43-58 *	1,3,4,6
A	---	
A	GB-A-2 075 502 (GRACE ITALIANA S.p.A.) * Revendications *	2,7
	-----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
		C 08 B 31
Date d'achèvement de la recherche 28-06-1991		Examineur MAZET J.-F.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinen à l'encontre d'un moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire  T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant		